

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-199033

⑤ Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号 庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)8月7日

C 03 B 8/02

6359-4 G

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑭ 発明の名称 光学ガラスの製造方法

⑮ 特 願 平1-20354

⑯ 出 願 平1(1989)1月30日

⑰ 発 明 者 北 川 毅 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内  
⑰ 発 明 者 岡 崎 久 晃 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内  
⑰ 発 明 者 木 村 隆 男 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内  
⑰ 発 明 者 柴 田 修 一 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内  
⑱ 出 願 人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号  
⑲ 代 理 人 弁理士 雨宮 正季

明細書

発明の名称

光学ガラスの製造方法

特許請求の範囲

(1) シリコンのアルコキシド  $\text{Si}(\text{OR})_4$   
(Rはアルキル基)を加水分解した平均粒径が  
 $0.005\mu\text{m}$ 以上 $0.03\mu\text{m}$ 未満の $\text{SiO}_2$   
微粒子を含むゾル溶液と、平均粒径が $0.03\mu\text{m}$   
以上の $\text{SiO}_2$ 微粒子を混合し、続いてゲル  
化、乾燥して、多孔質ゲル体とし、これを高温処  
理して、透明なガラス体を得ることを特徴とする  
光学ガラスの製造方法。

(2) 平均粒径が $0.03\mu\text{m}$ 以上の $\text{SiO}_2$ 微  
粒子を混合したゾル溶液はシリコンアルコキシド  
のアルコキシ基の少なくとも一つをフッ素で置換  
したアルコキシド

$\text{Si}(\text{OR})_{4-n}\text{Fn}$  ( $0 < n \leq 4$ )

を添加したものであることを特徴とする特許請

求の範囲第1項記載の光学ガラスの製造方法。

(3) 平均粒径が $0.03\mu\text{m}$ 以上の $\text{SiO}_2$ 微  
粒子の添加量が、全シリコン原子に対し、10モ  
ル%以上であることを特徴とする特許請求の範囲  
第1項または第2項記載の記載の光学ガラスの製  
造方法。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、光学ガラスを製造する方法に関する。  
さらに詳しくは、割れや気泡などの不整がなく光  
学的に均質な大型のフッ素添加石英ガラス体を製  
造する方法に関する。

(従来技術)

高純度なガラスの製造方法として、シリコンア  
ルコキシドの加水分解、縮合により溶液中で  
 $\text{SiO}_2$ ガラス重合体を生成する、ゾルゲル法が  
知られている。ゾルゲル法では、適当な触媒の元  
で加水分解することにより、異なる構造のガラス

重合体を得ることができる。例えば、塩酸などの酸性触媒を添加した場合には、線形ポリマ状の重合体が生成する。一方、アンモニアなどの塩基性触媒を用いた場合には、平均粒径が $0.001 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の広い範囲で単一の粒度分布を有する微粒子状の重合体を得ることができる。ゾルゲル法によるフッ素添加石英ガラスの製造方法として、液相フッ素添加法が本発明者らにより提案されている。

第5図に、このフッ素添加石英ガラス製造方法の工程を示す。この方法は、シリコンアルコキシドを加水分解したゾル溶液1に、フッ素添加剤として、アルコキシ基の一部をフッ素で置換したアルコキシド4を加えてフッ素添加 $\text{SiO}_2$ ゾル溶液5とし、続いてゲル化し、乾燥し、多孔質ゲル体7とし、これを高温処理して透明なフッ素添加石英ガラス体8を得る方法である。

この方法によれば、金属やOH基などの不純物が少なく、また、気泡などの不整のない均質なフッ素添加石英ガラス体を、屈折率の制御性よく製

造することができる。

#### (発明の解決しようとする問題点)

従来、この方法では、粒度分布の狭い $\text{SiO}_2$ 微粒子を含むゾル溶液を用いていたため、以下の問題点が生じていた。 $\text{SiO}_2$ 微粒子の平均粒径が $0.03 \mu\text{m}$ 以下の場合には、ゲルの気孔径が小さいため、乾燥工程において溶媒や水分を蒸発させる際、ゲル体の内部に大きな応力が生じ、ゲル体の割れが発生し易かった。このため、直径 $20\text{mm}$ 、長さ $50\text{mm}$ 程度以上の寸法を持ったガラス体は得られていなかった。一方、平均粒径が $0.03 \mu\text{m}$ 以上の $\text{SiO}_2$ 微粒子を用いた場合には、ゲル体が柔弱であり、乾燥工程においてゲル体の変形が生じるため、所定の形状のガラス体を、寸法精度よく製造することは困難であった。

本発明は、上記の問題点に鑑みなされたものであり、光学的に均質な大型のフッ素添加石英ガラス体を、寸法精度よく製造する方法を提供するものである。

#### (問題を解決するための手段)

本発明の製造方法は、シリコンのアルコキシド $\text{Si}(\text{OR})_4$  (Rはアルキル基)を加水分解した平均粒径が $0.005 \mu\text{m}$ 以上 $0.03 \mu\text{m}$ 未満の $\text{SiO}_2$ 微粒子を含むゾル溶液と、平均粒径が $0.03 \mu\text{m}$ 以上の $\text{SiO}_2$ 微粒子を混合し、続いてゲル化、乾燥して、多孔質ゲル体とし、これを高温処理して、透明なガラス体を得ることを特徴とする。

また、本発明の第2の製造方法は、上記 $0.03 \mu\text{m}$ 以上の $\text{SiO}_2$ 微粒子を混合した後のゾル溶液にシリコンアルコキシドのアルコキシ基の少なくとも一つをフッ素で置換したアルコキシド $\text{Si}(\text{OR})_{4-n}\text{Fn}$  ( $0 < n \leq 4$ )

を加えたことを特徴としている。

さらに本発明によれば、上記平均粒径が $0.03 \mu\text{m}$ 以上の $\text{SiO}_2$ 微粒子の添加量が、全シリコン原子に対し、 $10\text{mol}\%$ 以上であることを特徴とする。

本発明をさらに詳しく説明する。

本発明の光学ガラスの製造方法を第1図に示す。この第1図より明らかなように、本発明による光学ガラスの製造方法によれば、 $\text{Si}(\text{OR})_4$  (Rはアルキル基)を加水分解してえた平均粒径が $0.005 \mu\text{m}$ 以上 $0.03 \mu\text{m}$ 未満の $\text{SiO}_2$ 微粒子を含むゾル溶液1と、平均粒径が $0.03 \mu\text{m}$ 以上の $\text{SiO}_2$ 微粒子2を混合し、この $\text{SiO}_2$ 溶液3に任意に $\text{Si}(\text{OR})_{4-n}\text{Fn}$ を添加混合する。このような任意にフッ素置換アルコキシドを添加したフッ素添加 $\text{SiO}_2$ ゾル溶液5を静置してゲル6としたのち、乾燥して多孔質ゲル体7とする。これを高温処理して透明ガラス体8を得る。

上述のような $\text{SiO}_2$ ゾル溶液に含まれる $\text{SiO}_2$ 微粒子の平均粒径は $0.005 \mu\text{m}$ 以上 $0.03 \mu\text{m}$ 未満である。この $\text{SiO}_2$ 微粒子の平均粒径が $0.005 \mu\text{m}$ 未満であると、後述の実施例より明らかなように均質で、気泡などの不整のないガラスの作製が困難であるという欠点を生じる。

このようなゾル溶液に平均粒径が $0.03\mu\text{m}$ 以上の $\text{SiO}_2$ 微粒子を添加する。この微粒子は乾燥工程などにおいて、割れなどを防止するために添加され、 $0.03\mu\text{m}$ 未満の平均粒径であると、割れ防止などの効果が発揮しにくい。一方この粒子の平均粒径の上限は好ましくは $0.1\mu\text{m}$ である。 $0.1\mu\text{m}$ を越えるとゾル溶液中で微粒子が沈殿してしまい恐れを生じるからである。

この微粒子の添加量は好ましくは10モル%以上である。10モル%未満であると、乾燥工程において割れを生じる恐れがある。一方、好ましい添加量の上限は70モル%である。70モル%を越えて添加しても改良効果は変化しないからである。

上述のようなゾル溶液に本発明においては任意に $\text{Si}(\text{OR})_{4-n}\text{Fn}$ で示されるアルコキシドを添加する。このフッ素置換アルコキシドはゲル強度を高くするために添加され、その好ましい添加量は1~70モル%である。1モル%未満であると添加効果がなく、一方70モル%を越えると

フッ素の触媒効果によって縮重合を生じ、2次粒子を生成する。このため粒子の粒径が大きくなって $1500^\circ\text{C}$ 未満で透明ガラス化できなくなるという欠点を生じる。

上述のアルコキシドおよびフッ素置換アルコキシドにおいて、Rはアルキル基であり、好ましくはメチル、エチル、プロピル、ブチル等低級アルキル基であるのがよい。

#### (作用)

本発明の方法は、ゾル溶液中に、より粒径の大きい $\text{SiO}_2$ 微粒子を添加することにより、ゲルの機械的強度を高めることができ、乾燥工程における割れを発生することなく、寸法精度の高い大型フッ素添加石英ガラス体の製造を可能とするものである。本方法で得られるガラスには、気泡などの不整の残留がなく、光学的な均質性が非常に高いという特徴がある。

以下、実施例により詳細に説明する。

#### (実施例1)

テトラエトキシシラン $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ をアンモニア触媒の元に加水分解し、平均粒径が $0.01\mu\text{m}$ の $\text{SiO}_2$ 微粒子を含有するゾル溶液を作製した。このゾル溶液に、気相法により作製した平均粒径が $0.01\mu\text{m}$ 、 $0.03\mu\text{m}$ 、 $0.1\mu\text{m}$ の $\text{SiO}_2$ 微粒子粉末を加え、フッ素添加剤として

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{F}$ を2モル%添加し、十分混合した後、容器中でゲル化し、ゆっくりと乾燥して、多孔質ゲル体(直径12mm、長さ50mm)を得た。

作製した乾燥ゲル体の曲げ強度を、三点曲げ試験により評価した。第2図に結果を示す。アルコキシドから作製した $\text{SiO}_2$ 微粒子の粒径と等しい $0.01\mu\text{m}$ の微粒子を添加した場合には、ゲルの強度は一定であるのに対し、平均粒径が $0.03\mu\text{m}$ 、 $0.1\mu\text{m}$ の微粒子を添加した場合には、添加量の増加と共に乾燥ゲル体の強度が大きくなることが明らかとなった。平均粒径 $0.$

$1\mu\text{m}$ の微粒子を10モル%以上添加した場合には、曲げ強度は添加しない場合の2倍となった。

本実施例により、アルコキシドの加水分解により作製した $\text{SiO}_2$ 微粒子を含むゾル溶液に、より粒径の大きい $\text{SiO}_2$ 微粒子粉末を添加することにより、ゲル体の機械的強度が高まることが明らかとなった。

#### (実施例2)

テトラエトキシシラン $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ をアンモニア触媒の元に加水分解し、平均粒径が $0.01\mu\text{m}$ の $\text{SiO}_2$ 微粒子を含有するゾル溶液を作製した。このゾル溶液に、気相法により作製した平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ の $\text{SiO}_2$ 微粒子粉末を加え、フッ素添加剤として

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{F}$ を10モル%添加し、十分混合した後、容器中でゲル化し、ゆっくりと乾燥して、多孔質ゲル体を得た。このゲル体を $1350^\circ\text{C}$ で高温処理して、透明なフッ素添加石英ガラス体(直径45~55mm、長さ135~

160mm)を得た。

第3図に、透明ガラス体に発生した割れの密度(ガラス体中に生じた割れの数をガラス体の体積で除した値)と、気相法で作製した $\text{SiO}_2$ 微粒子の添加量との関係を示す。図に示すように、添加量が増すと共に割れの密度が減少し、添加量10モル%以上で全く割れないフッ素添加石英ガラス棒が得られることが判明した。

本実施例により、アルコキシドの加水分解により作製した $\text{SiO}_2$ 微粒子を含むゾル溶液に、より粒径の大きい $\text{SiO}_2$ 微粒子粉末を添加することにより、割れないフッ素添加石英ガラス体を作製できることが明らかとなった。実施例1で示したように、ゲルの機械的強度が高まり、割れの発生を防ぐことができたものと考えられる。

#### (実施例3)

テトラエトキシシラン $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ をアンモニア触媒の元に加水分解し、平均粒径が0.003、0.005、0.01 $\mu\text{m}$ の

ス体を作製できることが明らかとなった。

#### (実施例4)

気相法で作製した $\text{SiO}_2$ 微粒子粉末に変えて、アルコキシドをアンモニア触媒の元に加水分解した、平均粒径が0.03 $\mu\text{m}$ の $\text{SiO}_2$ 微粒子を含むゾル溶液を添加し、実施例2と同様の実験を行なった。

第4図に、フッ素添加石英ガラス体(直径43~48mm、長さ130~150mm)に発生した割れの密度と、平均粒径0.03 $\mu\text{m}$ の $\text{SiO}_2$ 微粒子の添加量との関係を示す。実施例2の場合と同様に、添加量が増すと共に割れの密度が減少し、添加量40モル%以上で全く割れないフッ素添加石英ガラス棒が得られることが判明した。

本実施例より、アルコキシドの加水分解により作製した、より粒径の大きい $\text{SiO}_2$ 微粒子を含むゾル溶液を添加することにより、気相法で作製した微粒子粉末を添加した場合と同様に、割れないフッ素添加石英ガラス体を作製できることが

$\text{SiO}_2$ 微粒子を含有する3種類のゾル溶液を作製した。これらのゾル溶液それぞれ70モル%に、気相法により作製した平均粒径が0.1 $\mu\text{m}$ の $\text{SiO}_2$ 微粒子粉末20モル%を加え、フッ素添加剤として

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{F}$ を10モル%添加し、十分混合した後、容器中でゲル化し、ゆっくりと乾燥して、3種類の多孔質ゲル体を得た。これらのゲル体を1350℃で高温処理して、フッ素添加石英ガラス体(直径10mm、長さ80mm)を得た。

その結果、平均粒径0.003 $\mu\text{m}$ の微粒子を含有するゾル溶液に微粒子粉末を添加して作製したガラスには、気泡の残留が認められた。一方、平均粒径0.005 $\mu\text{m}$ 以上のゾル溶液に微粒子粉末を添加して作製したガラスは、非常に均質であり、気泡などの不整は全く見られなかった。

本実施例より、平均粒径が0.005 $\mu\text{m}$ 以上の $\text{SiO}_2$ 微粒子を含むゾル溶液に、より粒径の大きい $\text{SiO}_2$ 微粒子を添加することにより、気泡や割れない非常に均質なフッ素添加石英ガラ

ス体を作製できることが明らかとなった。

#### (実施例5)

実施例4と同様に、平均粒径が0.01 $\mu\text{m}$ の微粒子を50モル%、平均粒径が0.03 $\mu\text{m}$ の微粒子を40モル%含有する $\text{SiO}_2$ ゾル溶液に、フッ素添加剤 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{F}$ を10モル%添加し、十分混合した後、シャーレ内でゲル化し、ゆっくりと乾燥して、多孔質ゲル板を得た。このゲル板を1350℃で高温処理して、割れや気泡の全くない透明なフッ素添加石英ガラス板(直径60mm、厚さ10mm)を得た。

#### (実施例6)

作製したフッ素添加石英ガラスの光学的な品質を評価するため、光ファイバの作製を行なった。実施例5と全く同様に作製したゾル溶液を、円筒状の容器中でゲル化し、乾燥後、1350℃で高温処理して、透明なフッ素添加石英ガラス管(石英ガラスに対する比屈折率差-0.38%、

外径25mm、内径15mm、長さ200mm)を得た。このフッ素添加石英ガラス管を加熱し、表面よりフッ素を蒸発させ、管内表面にフッ素濃度の小さい拡散層を生じせしめ、続いてこのガラス管を中実化して、中心軸に高屈折率部(コア)を有する光ファイバ母材を得た。この母材を高温で線引きして、シングルモード光ファイバを得た。

得られたフッ素添加石英ガラス管は、均一な内径、外径、肉厚を持ち、本方法により、寸法精度の高いガラス管を製造できることが判明した。作製した光ファイバの損失は、波長1.60 $\mu$ mにおいて0.3dB/kmと小さく、作製したガラスが光学的に均質であることが明らかとなった。

#### (発明の効果)

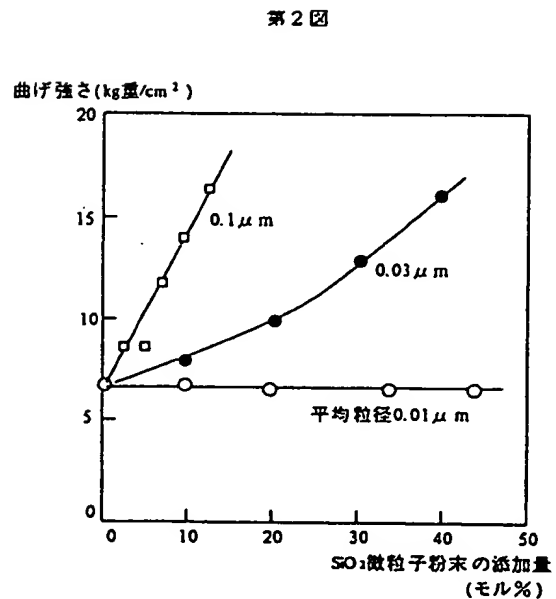
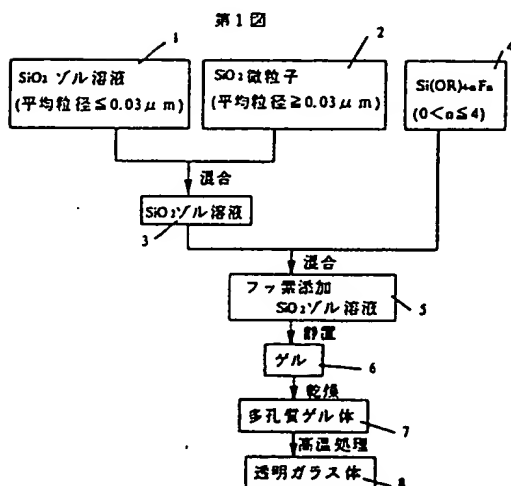
以上説明したように、アルコキシドの加水分解により作製した、平均粒径が0.005 $\mu$ m以上0.03 $\mu$ m未満のSiO<sub>2</sub>微粒子を含有するゾル溶液に、より粒径に大きいSiO<sub>2</sub>微粒子を加えることにより、従来法で得られるガラス体と比

較して2倍以上寸法の大きい、光学的に均質なフッ素添加石英ガラス体を、寸法精度よく、製造することができる。

#### 図面の簡単な説明

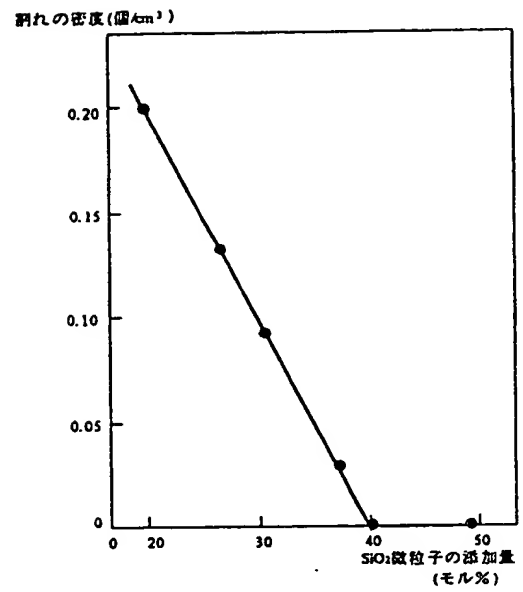
第1図は本発明の光学ガラス製造方法の工程を示した図、第2図は気相法で作製したSiO<sub>2</sub>微粒子の添加量と乾燥ゲル体の曲げ強度の関係を示す図、第3図はフッ素添加石英ガラス体が発生した割れの密度と、平均粒径0.1 $\mu$ mのSiO<sub>2</sub>微粒子の添加量との関係を示す図、第4図はフッ素添加石英ガラス体が発生した割れの密度と、平均粒径0.03 $\mu$ mのSiO<sub>2</sub>微粒子の添加量との関係を示す図、第5図は従来のフッ素添加石英ガラスの製造方法の工程を示した図である。

出願人代理人 雨宮 正季

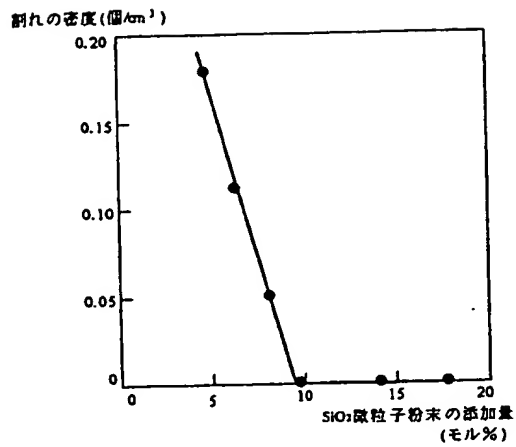


特開平2-199033 (6)

第4図



第3図



第5図

